

(12) **REVUE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)**

(19) **Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international**



(43) **Date de la publication internationale  
27 juin 2002 (27.06.2002)**

**PCT**

(10) **Numéro de publication internationale  
WO 02/49765 A2**

(51) **Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :** **B02C**  
(21) **Numéro de la demande internationale :**  
PCT/FR01/04027

(84) **États désignés (régional) :** brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(22) **Date de dépôt international :**  
18 décembre 2001 (18.12.2001)

(25) **Langue de dépôt :** français

(26) **Langue de publication :** français

(30) **Données relatives à la priorité :**  
00/16683 20 décembre 2000 (20.12.2000) FR

(71) **Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :** COA-  
TEX S.A.S. [FR/FR]; 35, rue Ampère, Z.I. Lyon Nord,  
F-69730 Genay (FR).

(72) **Inventeurs; et**

(75) **Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :** MON-  
GOIN, Jacques [FR/FR]; Enchuel, F-69550 Quincieux  
(FR). JACQUEMET, Christian [FR/FR]; 24, allée Hen-  
riette, F-69005 Lyon (FR). SUAU, Jean-Marc [FR/FR];  
Le Perrault, F-69480 Lucenay (FR).

(74) **Mandataire :** HESSANT, Eric; Coatex S.A.S., 35, rue  
Ampère, Z.I. Lyon Nord, F-69730 Genay (FR).

(81) **États désignés (national) :** BR, CA, CN, CO, HU, ID, KR,  
MX, NO, PL, US.

**Déclarations en vertu de la règle 4.17 :**

- relative à l'identité de l'inventeur (règle 4.17.i) pour les désignations suivantes BR, CA, CN, CO, HU, ID, KR, MX, NO, PL, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR)
- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii) pour les désignations suivantes BR, CA, CN, CO, HU, ID, KR, MX, NO, PL, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR)
- relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17.iii) pour les désignations suivantes BR, CA, CN, CO, HU, ID, KR, MX, NO, PL, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR)
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv) pour US seulement

**Publiée :**

- sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) **Title:** GRINDING AND/OR DISPERSING AID OF MINERAL MATERIALS IN AQUEOUS SUSPENSION, RESULTING AQUEOUS SUSPENSIONS AND USES THEREOF

(54) **Titre :** AGENT D'AIDE AU BROYAGE ET/OU DE DISPERSION DE MATERIAUX MINERAUX EN SUSPENSION AQUEUSE. SUSPENSIONS AQUEUSES OBTENUES ET LEURS UTILISATIONS

(57) **Abstract:** The invention concerns the use of water-soluble homopolymers and/or copolymers of acrylic and/or methacrylic acid with one or several acrylic, vinyl or allyl monomers as dispersing and/or grinding agent of mineral particles in aqueous suspension. The invention also concerns said aqueous suspensions and their uses in paper making, paints and plastic material production.

(57) **Abrégé :** L'invention concerne l'utilisation d'homopolymères et/ou copolymères hydrosolubles de l'acide acrylique et/ou méthacrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques, vinyliques ou allyliques comme agent de dispersion et/ou d'aide au broyage de particules minérales en suspension aqueuse. L'invention concerne également lesdites suspensions aqueuses ainsi que leurs utilisations dans les domaines du papier, de la peinture et des matières plastiques.

WO 02/49765 A2

AGENT D'AIDE AU BROYAGE ET/OU DE DISPERSION DE MATERIAUX  
MINERAUX EN SUSPENSION AQUEUSE. SUSPENSIONS AQUEUSES  
OBTENUES ET LEURS UTILISATIONS.

5

La présente invention concerne le secteur technique des charges minérales, notamment pour les applications papetières, et leurs traitements appropriés afin d'améliorer soit le procédé de fabrication de la feuille de papier, soit ses propriétés ainsi que d'autres applications telles que notamment la peinture ou les matières plastiques.

10

L'invention concerne l'utilisation d'homopolymères et/ou copolymères de l'acide acrylique et/ou méthacrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques, vinyliques ou allyliques comme agent d'aide au broyage et/ou de dispersion de pigments et/ou charges minérales en suspension aqueuse.

15

L'invention concerne également lesdites suspensions aqueuses de pigments et/ou charges minérales et leurs utilisations notamment dans les domaines du papier, comme entre autre la fabrication ou le couchage du papier, avec obtention de propriétés d'imprimabilité du papier améliorées, ainsi que dans les domaines de la peinture ou des matières plastiques.

20

L'invention concerne enfin les papiers fabriqués et/ou couchés par la mise en œuvre desdites suspensions aqueuses de pigments et/ou charges minérales ainsi que les peintures et/ou matières plastiques mettant en œuvre lesdites suspensions.

25

Depuis longtemps déjà l'homme de l'art connaît l'utilisation d'agents de broyage et/ou de dispersion de particules minérales en suspension aqueuse constitués par des polymères et/ou copolymères acryliques, de faible poids moléculaire, totalement ou partiellement neutralisés par divers agents de neutralisation (FR 2 603 042, EP 0 100 947, EP 0 127 388, EP 0 129 329, EP 0 278 880, EP 0 542 644, EP 0 850 282).

30

L'homme de l'art connaît également l'utilisation d'agents de broyage et/ou de dispersion constitués par la fraction des polymères et/ou copolymères acryliques dont

la viscosité spécifique est comprise entre 0,3 et 0,8 (brevets FR 2 488 814, EP 0 100 948, EP 0 542 643).

5 Mais ces divers types d'agents de broyage et/ou de dispersion de faible poids moléculaire, qui permettent d'obtenir des suspensions aqueuses de particules minérales affiniées, fluides et stables dans le temps, ne permettent pas d'aboutir à des suspensions aqueuses de pigments et/ou charges minérales, notamment de carbonate de calcium, disposant d'une faible quantité d'agent de broyage non adsorbé aux surfaces des particules minérales et présent dans la phase aqueuse de la suspension.

10 Cette quantité d'agent de broyage non adsorbé aux surfaces des particules minérales et présent dans la phase aqueuse de la suspension est appelée, dans la suite de la présente demande, quantité d'agent de broyage libre.

De même, quand on parlera dans la suite de la présente demande, de quantité de dispersant libre, il s'agira de quantité de dispersant non adsorbé aux surfaces des particules minérales et présent dans la phase aqueuse de la suspension.

15

En effet, la phase aqueuse de ces suspensions aqueuses de l'art antérieur possède des quantités élevées de dispersant et/ou agent d'aide au broyage libre présentant alors l'inconvénient de détériorer les propriétés d'imprimabilité du papier couché obtenu par la mise en œuvre desdites suspensions aqueuses de particules minérales ainsi que l'inconvénient de nécessiter l'utilisation de fortes quantités d'agent cationique mis en œuvre comme agent de rétention de la charge minérale sur la fibre cellulosique du papier lorsque les suspensions sont utilisées pour la fabrication des feuilles de papier.

20

25 Confrontée à ce problème d'amélioration des propriétés d'imprimabilité du papier couché ou de diminution de la quantité d'agent de rétention de charges lors de la fabrication de la feuille de papier, lié à la diminution de la quantité de dispersant et/ou d'agent d'aide au broyage libre dans la phase aqueuse des suspensions aqueuses de particules minérales mises en œuvre dans la fabrication ou le couchage du papier, la Demanderesse a alors trouvé, de manière surprenante que la sélection simultanée du taux molaire des sites acides actifs restés acides et du taux molaire de la neutralisation de ces sites acides actifs, par des ions au moins bifonctionnels, des homopolymères

30

et/ou des copolymères hydrosolubles de l'acide acrylique et/ou méthacrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques, vinyliques ou allyliques permet d'obtenir des suspensions aqueuses de pigments et/ou charges minérales, notamment de carbonate de calcium, disposant d'une faible quantité de dispersant et/ou d'agent d'aide au broyage libre présent dans la phase aqueuse de la suspension permettant d'aboutir à des formulations papetières telles que notamment les sauces de couchage papetières ou encore la charge de masse du papier avec les propriétés décrites ci-après.

En effet, l'utilisation, selon l'invention, desdites suspensions aqueuses dans la fabrication du papier comme charge de masse permet de réduire la quantité d'agent cationique utilisé comme agent de rétention de la charge minérale sur la fibre cellulosique du papier.

Parallèlement à ces propriétés du papier, l'utilisation, selon l'invention, desdites suspensions aqueuses lors du couchage du papier permet d'obtenir un papier couché avec des propriétés d'imprimabilité accrues.

Ainsi un des buts de l'invention est l'utilisation d'homopolymères et/ou copolymères hydrosolubles de l'acide acrylique et/ou méthacrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques, vinyliques ou allyliques spécifiquement neutralisé, comme agent d'aide au broyage et/ou de dispersion de pigments et/ou charges minérales en suspension aqueuse permettant d'obtenir des suspensions aqueuses de pigments et/ou charges minérales, notamment de carbonate de calcium, disposant d'une faible quantité de dispersant et/ou d'agent d'aide au broyage libre présent dans la phase aqueuse de la suspension permettant d'aboutir à des formulations papetières telles que notamment les sauces de couchage papetières ou encore la charge de masse du papier, présentant les propriétés précitées.

Un autre but de l'invention, outre ceux déjà mentionnés, est de fournir des suspensions aqueuses de matières minérales, obtenues par dispersion et caractérisées en ce qu'elles disposent d'une faible quantité de dispersant libre présent dans la phase aqueuse et en ce qu'elles contiennent de 0,05 % à 5 % en poids sec, et préférentiellement de 0,2 % à 1,0 % en poids sec par rapport au poids sec de matière minérale, d'agent de dispersion

de particules minérales en suspension aqueuse mis en œuvre selon l'invention.

De même, un autre but de l'invention, outre ceux déjà mentionnés, est de fournir des suspensions aqueuses de matières minérales affinées, obtenues par broyage et caractérisées en ce qu'elles disposent d'une faible quantité d'agent d'aide au broyage libre présent dans la phase aqueuse et en ce qu'elles contiennent de 0,05 % à 5 % en poids sec, et préférentiellement de 0,2 % à 1,0 % en poids sec par rapport au poids sec de matière minérale, d'agent d'aide au broyage de suspension aqueuse mis en œuvre selon l'invention.

10

Enfin, un but supplémentaire de l'invention concerne l'utilisation de ces suspensions aqueuses minérales dans les domaines du plastique, de la peinture, du couchage du papier et de la charge de masse lors de la fabrication de la feuille de papier.

15 Contrairement à l'enseignement de l'art antérieur, la Demanderesse a trouvé de manière surprenante que la sélection du pourcentage molaire des sites acides actifs du polymère non neutralisés doit être compris entre 10 % et 60 % et celui de la neutralisation par au moins un agent de neutralisation au moins bifonctionnel doit être compris entre 10 % et 80 % pour obtenir les propriétés précitées. Le complément à 100  
20 % des sites acides actifs du polymère est neutralisé par des agents de neutralisation monofonctionnels.

Les agents de neutralisation au moins bifonctionnels sont choisis parmi les hydroxydes et/ou oxydes des cations alcalino-terreux ou métalliques, en particulier les hydroxydes et/ou oxydes de magnésium, calcium, baryum, zinc, aluminium, ou bien parmi les amines bifonctionnelles, ou leurs mélanges et sont préférentiellement choisis parmi les hydroxydes et/ou oxydes de calcium ou magnésium, et leurs mélanges.

Les agents de neutralisation monofonctionnels sont choisis parmi les hydroxydes des cations alcalins, en particulier le sodium et le potassium, ou encore le lithium, l'ammoniaque, ou bien parmi les amines primaires ou secondaires aliphatiques et/ou cycliques telles que par exemple les éthanolamines, la mono et diéthylamine ou encore la cyclohexylamine, ou leurs mélanges et sont très particulièrement choisis parmi les

30

composés contenant l'ion sodium.

Ces homopolymères et/ou copolymères résultent des divers procédés connus de la polymérisation radicalaire mettant en œuvre les initiateurs de polymérisation bien connus de l'homme du métier tels que par exemple des composés à base d'hydroxylamine ou encore mettant en œuvre les initiateurs de polymérisation tels que les peroxydes comme notamment l'eau oxygénée, l'hydroperoxyde de tertio-butyle ou les persels comme notamment le persulfate de sodium, le persulfate d'ammonium, le persulfate de potassium ou analogues, ou encore l'hypophosphite de sodium, l'acide hypophosphoreux ou bien encore l'acide phosphoreux et/ou leurs sels en présence éventuelle de sels métalliques par exemple de fer ou de cuivre dans un milieu de polymérisation qui peut être l'eau, le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, les butanols, ou leurs mélanges ou encore le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, le tétrahydrofurane, l'acétone, la méthyléthylcétone, l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, l'hexane, l'heptane, le benzène, le toluène, le xylène, et en présence éventuellement de régulateurs de masse moléculaire encore appelés agents de transfert tels que notamment le mercaptoéthanol, l'acide thioglycolique et ses esters, le n-dodécylmercaptan, les acides acétique, tartrique, lactique, citrique, gluconique, glucoheptonique, l'acide 2-mercaptopropionique, le thiodiéthanol, les solvants halogénés comme le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, le chlorure de méthylène, les éthers de monopropylène glycol, ou leurs mélanges et analogues.

Ces homopolymères utilisés comme agent d'aide au broyage et/ou de dispersion selon l'invention résultent des divers procédés de polymérisation radicalaire de l'acide acrylique ou méthacrylique.

Ces copolymères utilisés comme agent d'aide au broyage et/ou de dispersion selon l'invention résultent des divers procédés de copolymérisation radicalaire précités de l'acide acrylique ou méthacrylique avec l'un au moins des monomères choisis parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide crotonique, l'acide fumarique, l'anhydride maléique et/ou l'acide 2-acrylamido-2-méthyl-1-propane sulfonique sous forme acide ou partiellement neutralisée, l'acide 2-méthacrylamido-2-méthyl-1-propane sulfonique sous forme acide ou partiellement neutralisée, l'acide 3-

méthacrylamido-2-hydroxy-1-propane sulfonique sous forme acide ou partiellement neutralisée, l'acide allylsulfonique, l'acide méthallylsulfonique, l'acide allyloxybenzène sulfonique, l'acide méthallyloxybenzène sulfonique, l'acide 2-hydroxy-3-(2-propényloxy)propane sulfonique, l'acide 2-méthyl-2-propène-1-sulfonique, l'acide éthylène sulfonique, l'acide propène sulfonique, l'acide 2-méthyl sulfonique, l'acide styrène sulfonique et/ou ses sels, l'acide vinyl sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acrylate ou méthacrylate de sulfopropyle, le sulfométhylacrylamide, le sulfométhylméthacrylamide ou encore parmi l'acrylamide, le méthylacrylamide, les esters des acides acryliques ou méthacryliques tels que notamment l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, le méthacrylate de méthyle, le phosphate d'acrylate ou méthacrylate d'éthylène ou propylène glycol ou bien encore parmi la vinylpyrrolidone, le vinylcaprolactame, l'isobutylène, le diisobutylène, l'acétate de vinyle, le styrène, l'alphaméthylstyrène, le vinylméthyléther, les allyliques tels que notamment l'allylamine et ses dérivés.

15

Ces homopolymères et/ou copolymères utilisés comme agent d'aide au broyage et/ou de dispersion selon l'invention résultant des divers procédés de polymérisation radicalaire précités peuvent être également traités par tout moyen connu pour l'isoler sous forme de poudre et l'utiliser sous cette forme.

20

Selon une autre variante, l'homopolymère ou le copolymère issu de la réaction de polymérisation peut, éventuellement avant ou après la réaction de neutralisation, être traité et séparé en plusieurs phases, selon des procédés statiques ou dynamiques connus de l'homme de l'art, par un ou plusieurs solvants polaires appartenant notamment au groupe constitué par l'eau, le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, les butanols, l'acétone, le tétrahydrofurane ou leurs mélanges.

25

L'une des phases correspond alors au polymère utilisé selon l'invention comme agent d'aide au broyage et/ou de dispersion de matières minérales en suspension aqueuse.

30

Ces homopolymères et/ou copolymères utilisés comme agent de dispersion et/ou d'aide au broyage selon l'invention sont sélectivement neutralisés de telle sorte que le pourcentage molaire des sites acides actifs du polymère non neutralisés est compris

entre 10 % et 60 % et celui des sites acides actifs neutralisés par au moins un agent de neutralisation au moins bifonctionnel est compris entre 10 % et 80 %, le complément à 100 % des sites acides actifs du polymère étant neutralisé par des agents de neutralisation monofonctionnels.

5

De manière préférentielle, ces homopolymères et/ou copolymères utilisés comme agent de dispersion et/ou d'aide au broyage selon l'invention sont sélectivement neutralisés de telle sorte que le pourcentage molaire des sites acides actifs du polymère non neutralisés est compris entre 15 % et 30 % et celui des sites acides actifs

10 neutralisés par au moins un agent de neutralisation au moins bifonctionnel est compris entre 15 % et 60 %, le complément à 100 % des sites acides actifs du polymère étant neutralisé par des agents de neutralisation monofonctionnels.

Ainsi selon l'invention, l'utilisation d'homopolymères et/ou copolymères de l'acide

15 acrylique et/ou méthacrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques, vinyliques ou allyliques comme agent de dispersion et/ou d'aide au broyage de pigments et/ou charges minérales en suspension aqueuse se caractérise en ce que lesdits homopolymères et/ou copolymères de l'acide acrylique et/ou méthacrylique avec un

20 ou plusieurs monomères acryliques, vinyliques ou allyliques sont neutralisés de telle sorte que le pourcentage molaire des sites acides actifs du polymère non neutralisés est compris entre 10 % et 60 % et celui des sites acides actifs neutralisés par au moins un agent de neutralisation au moins bifonctionnel est compris entre 10 % et 80 %, le complément à 100 % des sites acides actifs du polymère étant neutralisé par des agents de neutralisation monofonctionnels.

25

De manière préférentielle, l'utilisation selon l'invention d'homopolymères et/ou copolymères de l'acide acrylique et/ou méthacrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques, vinyliques ou allyliques comme agent d'aide au broyage et/ou de dispersion de pigments et/ou charges minérales en suspension aqueuse se caractérise

30 en ce que lesdits homopolymères et/ou copolymères de l'acide acrylique et/ou méthacrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques, vinyliques ou allyliques sont neutralisés de telle sorte que le pourcentage molaire des sites acides actifs du polymère non neutralisés est compris entre 15 % et 30 % et celui des sites acides actifs



neutralisés par au moins un agent de neutralisation au moins bifonctionnel est compris entre 15 % et 60 %, le complément à 100 % des sites acides actifs du polymère étant neutralisé par des agents de neutralisation monofonctionnels.

- 5 Les homopolymères et/ou copolymères destinés à être utilisés selon l'invention comme agent d'aide au broyage et/ou de dispersion dans l'eau des particules minérales sont sélectionnés parmi les homopolymères ou copolymères ayant un poids moléculaire moyen en poids  $M_w$  compris entre 1 000 et 50 000, préférentiellement entre 3 500 et 25 000, déterminé par chromatographie par perméation de gel (GPC) aqueuse dont les  
10 standards, utilisés comme étalons, appartiennent à une série de polyacrylates de sodium commercialisée par la société Polymer Standards Service sous les noms de PSS-PAA variant de 18K à 2K.

- D'autre part, l'utilisation selon l'invention d'une sélection d'homopolymères et/ou  
15 copolymères hydrosolubles de l'acide acrylique et/ou méthacrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques, vinyliques ou allyliques permet le broyage de substances minérales, notamment de carbonate de calcium, aboutissant à l'obtention de suspensions aqueuses de matières minérales affinées, fluides et stables dans le temps, disposant d'une faible quantité de dispersant libre présent dans la phase aqueuse de la  
20 suspension permettant d'aboutir à des formulations papetières telles que notamment les saucés de couchage papetières ou encore la charge de masse du papier, présentant les propriétés précitées.

- Ainsi selon l'invention, les suspensions aqueuses de pigments et/ou charges minérales  
25 obtenues par broyage se caractérisent en ce qu'elles contiennent ledit agent d'aide au broyage et en ce que leur phase aqueuse contient moins de 10 % de la quantité d'agent d'aide au broyage initialement introduit dans la suspension avant l'opération de broyage.

- 30 De même selon l'invention, les suspensions aqueuses de pigments et/ou charges minérales obtenues par dispersion se caractérisent en ce qu'elles contiennent ledit agent de dispersion et en ce que leur phase aqueuse contient moins de 60 %, préférentiellement moins de 55 % de la quantité d'agent de dispersion initialement

introduit dans la suspension.

5 Ces quantités d'agent d'aide au broyage et/ou de dispersion contenues dans la phase aqueuse des suspensions de pigments et/ou charges minérales selon l'invention encore appelées quantités de dispersant et/ou agent d'aide au broyage libre sont mesurées par la méthode de mesure décrite ci-après, appelée dans la présente demande, méthode TOC.

Le principe de cette mesure est le suivant :

10 On détermine la quantité de polymère (agent d'aide au broyage et/ou de dispersion mis en œuvre selon l'invention) présent dans la solution avant le broyage ou la dispersion, à l'aide d'un TOC-mètre. On obtient la valeur COT1.

15 La quantité de polymère (agent d'aide au broyage et/ou de dispersion mis en œuvre selon l'invention) présent dans la solution après le broyage ou la dispersion, est mesuré après filtration de la suspension à l'aide du même TOC-mètre et donne la valeur COT 2.

20 Les quantités d'agent d'aide au broyage et/ou de dispersion contenues dans la phase aqueuse des suspensions de pigments et/ou charges minérales selon l'invention encore appelées quantités de dispersant et/ou agent d'aide au broyage libre sont alors exprimées par la relation :

$$\% \text{ de dispersant et/ou agent d'aide au broyage libre} = \frac{\text{COT2}}{\text{COT1}} \times 100$$

25

De manière pratique, la suspension de particules minérales à étudier est d'abord filtrée sur un filtre-presse "API Fluid Loss Measurement" de la société Baroïd équipé d'un papier filtre de 90 mm de diamètre (Whatman n° 50) et d'un tamis métallique.

30 La filtration est effectuée sous une pression de 100 psi (7 bars). Le filtrat obtenu est alors filtré de nouveau sur un filtre Millipore™ de porosité 0,2 micromètre.

Les eaux alors obtenues sont analysées à l'aide d'un TOC-mètre de marque LabTOC™

commercialisé par la société Spectrafrance permettant de déterminer le carbone organique total (COT) présent dans la solution par mesure du dégagement de gaz carbonique obtenu après oxydation totale de la matière organique catalysée par un rayonnement ultraviolet en présence de persulfate de sodium et d'acide phosphorique à des teneurs respectives de 2,5 % et 6,8 % et sous bullage d'oxygène.

Les suspensions aqueuses de pigment et/ou charge minérale se caractérisent également en ce que la charge et/ou le pigment est choisi parmi le carbonate de calcium naturel tel que notamment la calcite, la craie ou encore le marbre, le carbonate de calcium synthétique encore appelé carbonate de calcium précipité, les dolomies, l'hydroxyde de magnésium, le gypse, ou encore l'hydroxyde d'aluminium ou leurs mélanges ou toute autre charge et/ou pigment habituellement mis en œuvre dans le domaine papetier, de la peinture et/ou des matières plastiques.

Les suspensions aqueuses de charges et/ou pigments obtenues par broyage selon l'invention, se caractérisent plus particulièrement en ce qu'elles contiennent de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit agent par rapport au poids sec total des charges et/ou pigments, et encore plus particulièrement 0,2 % à 1,0 % en poids sec dudit agent par rapport au poids sec total des charges et/ou pigments et en ce que leur phase aqueuse contient moins de 10 %, déterminée selon la méthode précitée, de la quantité d'agent d'aide au broyage initialement introduite dans la suspension avant l'opération de broyage.

En pratique, l'opération de broyage de la substance minérale à affiner consiste à broyer la substance minérale avec un corps broyant en particules très fines dans un milieu aqueux contenant initialement tout ou partie de la quantité de l'agent d'aide au broyage avec des conditions de conduite de broyage réglée de telle façon que le pH final de la suspension broyée soit compris entre 8 et 10, préférentiellement entre 8,5 et 9,5.

On forme une suspension aqueuse de la substance minérale à broyer.

Lors de la mise en œuvre initiale d'une partie de la quantité de l'agent d'aide au

broyage, le complément est ajouté en parallèle au cours de l'opération mécanique de broyage.

5 A la suspension de la substance minérale à broyer, on ajoute le corps broyant de granulométrie avantageusement comprise entre 0,20 et 4 millimètres. Le corps broyant se présente en général sous la forme de particules de matériaux aussi divers que l'oxyde de silicium, l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de zirconium ou de leurs mélanges, ainsi que les résines synthétiques de haute dureté, les aciers, ou autres. Un exemple de composition de tels corps broyants est donné par le brevet FR 2 303 681 qui décrit des  
10 éléments broyants formés de 30 à 70 % en poids d'oxyde de zirconium, 0,1 à 5 % d'oxyde d'aluminium et de 5 à 20 % d'oxyde de silicium. Le corps broyant est de préférence ajouté à la suspension en une quantité telle que le rapport en poids entre ce matériau de broyage et la substance minérale à broyer soit d'au moins 2/1, ce rapport étant de préférence compris entre les limites 3/1 et 5/1.

15

Le mélange de la suspension et du corps broyant est alors soumis à l'action mécanique de brassage, telle que celle qui se produit dans un broyeur classique à micro-éléments.

20 L'agent d'aide au broyage selon l'invention est également introduit, en une ou plusieurs fois, au sein du mélange formé par la suspension aqueuse de substances minérales et par le corps broyant à raison de 0,05 % à 5 % en poids, et préférentiellement de 0,2 % à 1,0 % en poids de la fraction séchée desdits polymères par rapport à la masse sèche de la substance minérale à affiner.

25 Le temps nécessaire pour aboutir à une excellente finesse de la substance minérale après broyage varie selon la nature et la quantité des substances minérales à broyer, et selon le mode d'agitation utilisé et la température du milieu pendant l'opération de broyage.

30 Les suspensions aqueuses de charges et/ou pigments obtenues par dispersion selon l'invention, se caractérisent plus particulièrement en ce qu'elles contiennent de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit agent par rapport au poids sec total des charges et/ou pigments, et encore plus particulièrement 0,2 % à 1,0 % en poids sec dudit agent par

rapport au poids sec total des charges et/ou pigments et en ce que leur phase aqueuse contient moins de 60 %, préférentiellement moins de 55 %, déterminée selon la méthode précitée, de la quantité d'agent de dispersion initialement introduite dans la suspension.

5

En pratique, l'opération de dispersion consiste à introduire la charge minérale dans une solution aqueuse contenant tout ou partie de l'agent dispersant, dont le complément est éventuellement ajouté en parallèle de l'ajout de la charge minérale.

Les suspensions aqueuses ainsi obtenues peuvent être utilisées dans le domaine du papier en charge de masse ou en couchage.

10

Les papiers fabriqués et/ou couchés se caractérisent en ce qu'ils contiennent lesdites suspensions aqueuses de charges et/ou pigments selon l'invention.

Les papiers fabriqués par la mise en œuvre de la composition de charge de masse selon l'invention se caractérisent en ce qu'ils contiennent moins d'agent de rétention de charge minérale sur les fibres cellulosiques que les papiers de l'art antérieur.

15

Les papiers couchés par la mise en œuvre de la sauce de couchage selon l'invention se caractérisent en ce qu'ils ont une imprimabilité accrue, c'est-à-dire une imprimabilité supérieure à l'imprimabilité des papiers couchés de l'art antérieur.

20

La portée et l'intérêt de l'invention seront mieux perçus grâce aux exemples suivants, qui ne sauraient être limitatifs.

25

**EXEMPLE 1 :**

Cet exemple concerne la sélection du taux de sites acides actifs restés non neutralisés et du taux d'un ou des agents au moins bifonctionnels caractéristiques de l'homopolymère et /ou copolymère destiné selon l'invention à être utilisé comme agent d'aide au broyage permettant l'obtention de suspension aqueuse de carbonate de calcium naturel affiné à quantité d'agent d'aide au broyage libre présent dans la phase aqueuse faible.

30

Pour chaque essai, on teste les différents agents d'aide au broyage par introduction, selon les quantités indiquées dans le tableau ci-après, exprimées en pour cent en poids sec par rapport à la masse de carbonate de calcium sec à broyer, de l'agent d'aide au broyage dans une suspension de carbonate de calcium à broyer.

5

Dans tous les essais de l'exemple, le carbonate de calcium à broyer est une calcite de granulométrie telle que 19 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 micromètres.

La suspension circule dans un broyeur du type Dyno-Mill™ à cylindre fixe et  
10 impulseur tournant, dont le corps broyant est constitué par des billes de corindon de diamètre compris dans l'intervalle 0,6 millimètre à 1,0 millimètre.

Le volume total occupé par le corps broyant est de 1 150 centimètres cubes tandis que sa masse est de 2 900 g.

15

La chambre de broyage a un volume de 1 400 centimètres cubes.

La vitesse circonférentielle du broyeur est de 10 mètres par seconde.

20 La suspension de carbonate de calcium est recyclée à raison de 18 litres par heure.

La sortie du broyeur Dyno-Mill™ est munie d'un séparateur de mailles 200 microns permettant de séparer la suspension résultant du broyage et le corps broyant.

La température lors de chaque essai de broyage est maintenue à 60°C environ.

25

A la fin du broyage (To), on récupère dans un flacon un échantillon de la suspension pigmentaire. La granulométrie de cette suspension est mesurée à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100 de la société Micromeritics.

30 Essai n° 1 :

Cet essai, qui illustre l'art antérieur, met en œuvre une suspension, obtenue par broyage de calcite à 76,0 % en matière sèche et 1,00 % en poids sec, par rapport au poids sec de calcite, d'un polyacrylate de sodium totalement neutralisé de poids

moléculaire moyen en poids  $M_w$  égal à 7 000, déterminé par GPC aqueuse dont les standards, utilisés comme étalons, appartiennent à une série de polyacrylates de sodium commercialisée par la société Polymer Standards Service sous les noms de PSS-PAA variant de 18K à 2K.

5

La suspension aqueuse de calcite obtenue a une granulométrie telle que 95,0 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 micromètres et un pourcentage d'agent d'aide au broyage libre présent dans la phase aqueuse de la suspension, mesuré selon la méthode décrite précédemment, égal à 48,0 %.

10

Essai n° 2 :

Cet essai, qui illustre l'art antérieur, met en œuvre une suspension, obtenue par broyage de calcite à 75,0 % en matière sèche et 0,35 % en poids sec, par rapport au poids sec de calcite, d'un polyacrylate mixte de calcium et de sodium (30 % calcium - 70 % sodium en mole) de poids moléculaire moyen en poids  $M_w$  égal à 5 500, déterminé par GPC aqueuse dont les standards, utilisés comme étalons, appartiennent à une série de polyacrylates de sodium commercialisée par la société Polymer Standards Service sous les noms de PSS-PAA variant de 18K à 2K.

20

La suspension aqueuse de calcite obtenue a une granulométrie de 60,2 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 micromètres et un pourcentage d'agent d'aide au broyage libre présent dans la phase aqueuse de la suspension, mesuré selon la méthode décrite précédemment, égal à 15,0 %.

25 Essai n° 3 :

Cet essai, qui illustre l'art antérieur, met en œuvre une suspension, obtenue par broyage de marbre à 74,9 % en matière sèche et 0,63 % en poids sec, par rapport au poids sec de marbre, d'un polyacrylate mixte de sodium et de calcium (70 % sodium - 30 % calcium en mole) de poids moléculaire moyen en poids  $M_w$  égal à 4 500, déterminé par GPC aqueuse dont les standards, utilisés comme étalons, appartiennent à une série de polyacrylates de sodium commercialisée par la société Polymer Standards Service sous les noms de PSS-PAA variant de 18K à 2K.

30

La suspension aqueuse de marbre obtenue a une granulométrie de 89,1 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 micromètres et un pourcentage d'agent d'aide au broyage libre présent dans la phase aqueuse de la suspension, mesuré selon la méthode décrite précédemment, égal à 21,6 %.

5

Essai n° 4 :

Cet essai, qui illustre un domaine hors de l'invention met en œuvre une suspension, obtenue par broyage de calcite à 76,0 % en matière sèche et 1,00 % en poids sec, par rapport au poids sec de calcite, d'un polyacrylate de sodium (5 % carboxylique libre -  
10 95 % sodium en mole) de poids moléculaire moyen en poids  $M_w$  égal à 5 500, déterminé par GPC aqueuse dont les standards, utilisés comme étalons, appartiennent à une série de polyacrylates de sodium commercialisée par la société Polymer Standards Service sous les noms de PSS-PAA variant de 18K à 2K.

15 La suspension aqueuse de calcite obtenue a une granulométrie de 95,0 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 micromètre et un pourcentage d'agent d'aide au broyage libre présent dans la phase aqueuse de la suspension, mesuré selon la méthode décrite précédemment, égal à 40,0 %.

20 Essai n° 5 :

Cet essai, qui illustre l'invention met en œuvre une suspension, obtenue par broyage de calcite à 75,0 % en matière sèche et 0,60 % en poids sec, par rapport au poids sec de calcite, d'un polyacrylate mixte de sodium-calcium (10 % carboxylique libre - 70 %  
25 sodium - 20 % calcium en mole) de poids moléculaire moyen en poids  $M_w$  égal à 5 500, déterminé par GPC aqueuse dont les standards, utilisés comme étalons, appartiennent à une série de polyacrylates de sodium commercialisée par la société Polymer Standards Service sous les noms de PSS-PAA variant de 18K à 2K.

30 La suspension aqueuse de calcite obtenue a une granulométrie telle que 90,2 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 micromètres et un pourcentage d'agent d'aide au broyage libre présent dans la phase aqueuse de la suspension, mesuré selon la méthode décrite précédemment, égal à 8,4 %.



Essai n° 6 :

5 Cet essai, qui illustre l'invention met en œuvre une suspension, obtenue par broyage de calcite à 75,0 % en matière sèche et 0,30 % en poids sec, par rapport au poids sec de calcite, d' un polyacrylate mixte de sodium-calcium (20 % carboxylique libre - 70 % sodium - 10 % calcium en mole) de poids moléculaire moyen en poids  $M_w$  égal à 500, déterminé par GPC aqueuse dont les standards, utilisés comme étalons, appartiennent à une série de polyacrylates de sodium commercialisée par la société Polymer Standards Service sous les noms de PSS-PAA variant de 18K à 2K.

10 La suspension aqueuse de calcite obtenue a une granulométrie telle que 59,7 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 micromètres et un pourcentage d'agent d'aide au broyage libre présent dans la phase aqueuse de la suspension, mesuré selon la méthode décrite précédemment, égal à 9,5 %.

15 Essai n° 7 :

20 Cet essai, qui illustre l'invention met en œuvre une suspension, obtenue par broyage de calcite à 75,3 % en matière sèche et 0,38 % en poids sec, par rapport au poids sec de calcite, d' un polyacrylate mixte de sodium-calcium (25 % carboxylique libre - 40 % sodium - 35 % calcium en mole) de poids moléculaire moyen en poids  $M_w$  égal à 500, déterminé par GPC aqueuse dont les standards, utilisés comme étalons, appartiennent à une série de polyacrylates de sodium commercialisée par la société Polymer Standards Service sous les noms de PSS-PAA variant de 18K à 2K.

25 La suspension aqueuse de calcite obtenue a une granulométrie telle que 88,1 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 micromètres et un pourcentage d'agent d'aide au broyage libre présent dans la phase aqueuse de la suspension, mesuré selon la méthode décrite précédemment, égal à 9,6 %.

Essai n° 8 :

30 Cet essai, qui illustre l'art antérieur, met en œuvre une suspension, obtenue par broyage de calcite à 72,0 % en matière sèche et 0,65 % en poids sec, par rapport au

poids sec de calcite, d'un polyacrylate mixte de magnésium et de sodium (50 % magnésium - 50 % sodium en mole) de poids moléculaire moyen en poids  $M_w$  égal à 5 500, déterminé par GPC aqueuse dont les standards, utilisés comme étalons, appartiennent à une série de polyacrylates de sodium commercialisée par la société  
5 Polymer Standards Service sous les noms de PSS-PAA variant de 18K à 2K.

La suspension aqueuse de calcite obtenue a une granulométrie de 90,4 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 micromètres et un pourcentage d'agent d'aide au broyage libre présent dans la phase aqueuse de la suspension, mesuré selon la méthode décrite  
10 précédemment, égal à 13,0 %.

Essai n° 9 :

Cet essai, qui illustre l'invention met en œuvre une suspension, obtenue par broyage de calcite à 72,0 % en matière sèche et 0,65 % en poids sec, par rapport au poids sec de  
15 calcite, d'un polyacrylate mixte de sodium et de magnésium (25 % carboxylique libre- 25 % sodium - 50 % magnésium en mole) de poids moléculaire moyen en poids  $M_w$  égal à 5 500, déterminé par GPC aqueuse dont les standards, utilisés comme étalons, appartiennent à une série de polyacrylates de sodium commercialisée par la société Polymer Standards Service sous les noms de PSS-PAA variant de 18K à 2K.

20 La suspension aqueuse de calcite obtenue a une granulométrie telle que 89,7 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 micromètres et un pourcentage d'agent d'aide au broyage libre présent dans la phase aqueuse de la suspension, mesuré selon la méthode décrite précédemment, égal à 5,4 %.

25 Essai n° 10 :

Cet essai, qui illustre l'invention met en œuvre une suspension, obtenue par broyage de calcite à 72,0 % en matière sèche et 0,65 % en poids sec, par rapport au poids sec de  
30 calcite, d'un polyacrylate mixte de sodium et de magnésium (25 % carboxylique libre- 45 % sodium - 30 % magnésium en mole) de poids moléculaire moyen en poids  $M_w$  égal à 5 500, déterminé par GPC aqueuse dont les standards, utilisés comme étalons, appartiennent à une série de polyacrylates de sodium commercialisée par la société Polymer Standards Service sous les noms de PSS-PAA variant de 18K à 2K.

La suspension aqueuse de calcite obtenue a une granulométrie telle que 90,3 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 micromètres et un pourcentage d'agent d'aide au broyage libre présent dans la phase aqueuse de la suspension, mesuré selon la méthode décrite précédemment, égal à 8,2 %.

5

Essai n° 11 :

Cet essai, qui illustre l'invention met en œuvre une suspension, obtenue par broyage de calcite à 75,0 % en matière sèche et 0,60 % en poids sec, par rapport au poids sec de calcite, d'un polyacrylate mixte de sodium et de magnésium (10 % carboxylique libre–  
10 30 % sodium – 60 % magnésium en mole) de poids moléculaire moyen en poids  $M_w$  égal à 3 500, déterminé par GPC aqueuse dont les standards, utilisés comme étalons, appartiennent à une série de polyacrylates de sodium commercialisée par la société Polymer Standards Service sous les noms de PSS-PAA variant de 18K à 2K.

15 La suspension aqueuse de calcite obtenue a une granulométrie telle que 90,5 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 micromètres et un pourcentage d'agent d'aide au broyage libre présent dans la phase aqueuse de la suspension, mesuré selon la méthode décrite précédemment, égal à 9,9 %.

20 Essai n° 12 :

Cet essai, qui illustre l'invention met en œuvre une suspension, obtenue par broyage de calcite à 75,0 % en matière sèche et 0,60 % en poids sec, par rapport au poids sec de calcite, d'un copolymère acide acrylique- phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol- méthacrylate de méthyle (respectivement 54,6 % - 34,6 % - 10,8 % en poids)  
25 mixte de magnésium et de sodium (20 % carboxylique libre– 40 % magnésium – 40 % sodium en mole) de poids moléculaire moyen en poids  $M_w$  égal à 15 000, déterminé par GPC aqueuse dont les standards, utilisés comme étalons, appartiennent à une série de polyacrylates de sodium commercialisée par la société Polymer Standards Service sous les noms de PSS-PAA variant de 18K à 2K.

30

La suspension aqueuse de calcite obtenue a une granulométrie telle que 80,4 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 micromètres et un pourcentage d'agent d'aide

au broyage libre présent dans la phase aqueuse de la suspension, mesuré selon la méthode décrite précédemment, égal à 9,3 %.

Essai n° 13 :

- 5 Cet essai, qui illustre l'invention met en œuvre une suspension, obtenue par broyage de calcite à 75,0 % en matière sèche et 0,60 % en poids sec, par rapport au poids sec de calcite, d'un polyacrylate mixte de zinc et de sodium (20 % carboxylique libre – 10 % zinc – 70 % sodium en mole) de poids moléculaire moyen en poids  $M_w$  égal à 12 000, déterminé par GPC aqueuse dont les standards, utilisés comme étalons, appartiennent à
- 10 une série de polyacrylates de sodium commercialisée par la société Polymer Standards Service sous les noms de PSS-PAA variant de 18K à 2K.

- La suspension aqueuse de calcite obtenue a une granulométrie telle que 60,1 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 micromètres et un pourcentage d'agent d'aide
- 15 au broyage libre présent dans la phase aqueuse de la suspension, mesuré selon la méthode décrite précédemment, égal à 9,6 %.

Essai n° 14 :

- Cet essai, qui illustre l'invention met en œuvre une suspension, obtenue par broyage de calcite à 75,0 % en matière sèche et 0,60 % en poids sec, par rapport au poids sec de calcite, d'un polyacrylate mixte de magnésium et de sodium (50 % carboxylique libre – 10 % magnésium – 40 % sodium en mole) de poids moléculaire moyen en poids  $M_w$  égal à 5 500, déterminé par GPC aqueuse dont les standards, utilisés comme étalons, appartiennent à une série de polyacrylates de sodium commercialisée par la société
- 20 Polymer Standards Service sous les noms de PSS-PAA variant de 18K à 2K.

- La suspension aqueuse de calcite obtenue a une granulométrie telle que 82,0 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 micromètres et un pourcentage d'agent d'aide
- 25 au broyage libre présent dans la phase aqueuse de la suspension, mesuré selon la méthode décrite précédemment, égal à 9,0 %.

Essai n° 15 :

Cet essai, qui illustre l'invention met en œuvre une suspension, obtenue par broyage de calcite à 75,0 % en matière sèche et 0,60 % en poids sec, par rapport au poids sec de calcite, d'un copolymère acide acrylique- anhydride maléique (respectivement 70 %- 30 % en poids) mixte de sodium et de magnésium (35 % carboxylique libre- 50 % sodium – 15 % magnésium en mole) de poids moléculaire moyen en poids  $M_w$  égal à 25 000, déterminé par GPC aqueuse dont les standards, utilisés comme étalons, appartiennent à une série de polyacrylates de sodium commercialisée par la société Polymer Standards Service sous les noms de PSS-PAA variant de 18K à 2K.

10 La suspension aqueuse de calcite obtenue a une granulométrie telle que 57,9 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 micromètres et un pourcentage d'agent d'aide au broyage libre présent dans la phase aqueuse de la suspension, mesuré selon la méthode décrite précédemment, égal à 9,7 %.

15 Essai n° 16 :

Cet essai, qui illustre l'invention met en œuvre une suspension, obtenue par broyage de calcite à 75,0 % en matière sèche et 0,60 % en poids sec, par rapport au poids sec de calcite, d'un copolymère acide acrylique- acide acrylamido méthyl propane sulfonique (respectivement 60 % - 40 % en poids) mixte de sodium et de calcium (25 % carboxylique libre- 45 % sodium – 30 % calcium en mole) de poids moléculaire moyen en poids  $M_w$  égal à 20 000, déterminé par GPC aqueuse dont les standards, utilisés comme étalons, appartiennent à une série de polyacrylates de sodium commercialisée par la société Polymer Standards Service sous les noms de PSS-PAA variant de 18K à 2K.

25

La suspension aqueuse de calcite obtenue a une granulométrie telle que 81,3 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 micromètres et un pourcentage d'agent d'aide au broyage libre présent dans la phase aqueuse de la suspension, mesuré selon la méthode décrite précédemment, égal à 8,7 %.

30

Essai n° 17 :

Cet essai, qui illustre l'invention met en œuvre une suspension, obtenue par broyage de

- 5 calcite à 75,0 % en matière sèche et 0,60 % en poids sec, par rapport au poids sec de calcite, d'un copolymère acide acrylique- acrylamide (respectivement 70 %-30 % en poids) mixte de sodium et de magnésium (30 % carboxylique libre - 55 % sodium - 15 % magnésium en mole) de poids moléculaire moyen en poids  $M_w$  égal à 5 500, déterminé par GPC aqueuse dont les standards, utilisés comme étalons, appartiennent à une série de polyacrylates de sodium commercialisée par la société Polymer Standards Service sous les noms de PSS-PAA variant de 18K à 2K.

- 10 La suspension aqueuse de calcite obtenue a une granulométrie telle que 87,9 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 micromètres et un pourcentage d'agent d'aide au broyage libre présent dans la phase aqueuse de la suspension, mesuré selon la méthode décrite précédemment, égal à 9,5 %.

Les résultats des différents essais sont rassemblés dans les tableaux 1a. et 1b. suivants.

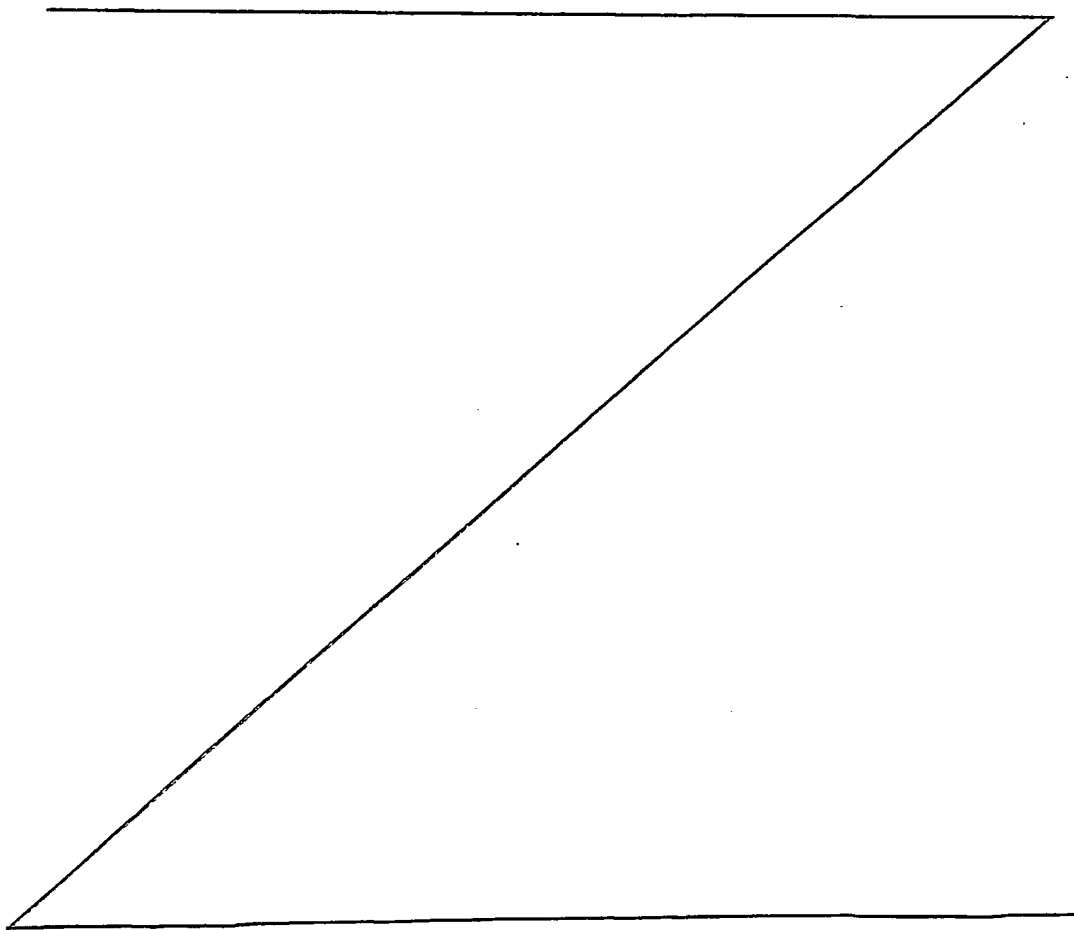


TABLEAU 1a.

	Essai n°	Quantité d'agent (%)	% molaire de neutralisation				Granulométrie (% < 2 µm)	Concentration en matière sèche	% agent d'aide au broyage libre
			COOH	Ca	Mg	Na			
Art antérieur	1	1,00	0	0	0	100	95,0	76,0	48,0
Art antérieur	2	0,35	0	30	0	70	60,2	75,0	15,0
Art antérieur	3	0,63	0	30	0	70	89,1	74,9	21,6
Hors invention	4	1,00	5	0	0	95	95,0	76,0	40,0
Invention	5	0,60	10	20	0	70	90,2	75,0	8,4
Invention	6	0,30	20	10	0	70	59,7	75,0	9,5
Invention	7	0,38	25	35	0	40	88,1	75,3	9,6
Art antérieur	8	0,65	0	0	50	50	90,4	72,0	13,0
Invention	9	0,65	25	0	50	25	89,7	72,0	5,4
Invention	10	0,65	25	0	30	45	90,3	72,0	8,2

TABLEAU 1b.

	Essai n°	Quantité d'agent (%)	% molaire de neutralisation				Granulométrie (% < 2 µm)	Concentration en matière sèche	% agent d'aide au broyage libre
			COOH	Ca	Mg	Na			
Invention	11	0,60	10	0	60	30	90,5	75,0	9,9
Invention	12	0,60	20	0	40	40	80,4	75,0	9,3
Invention	13	0,60	20	10 Zn	0	70	60,1	75,0	9,6
Invention	14	0,60	50	0	10	40	82,0	75,0	9,0
Invention	15	0,60	35	0	15	50	57,9	75,0	9,7
Invention	16	0,60	25	30	0	45	81,3	75,0	8,7
Invention	17	0,60	30	0	15	55	87,9	75,0	9,5



La lecture des différents résultats des tableaux 1a. et 1b. permet de constater que, pour obtenir un pourcentage d'agent d'aide au broyage libre présent dans la phase aqueuse de la suspension après broyage mesuré selon la méthode décrite précédemment inférieur à 10 %, la sélection du pourcentage molaire des sites acides actifs du polymère non neutralisés doit être compris entre 10 % et 60 % et celui de la neutralisation par au moins un agent de neutralisation au moins bifonctionnel doit être compris entre 10 % et 80 % pour obtenir les propriétés précitées, le complément à 100 % des sites acides actifs du polymère étant neutralisés par des agents de neutralisation monofonctionnels.

10

#### EXEMPLE 2 :

Cet exemple concerne la sélection du taux de sites acides actifs restés non neutralisés et du taux d'un ou des agents au moins bifonctionnels caractéristiques de l'homopolymère et /ou copolymère destiné selon l'invention à être utilisé comme agent de dispersion encore appelé agent dispersant permettant l'obtention de suspension aqueuse de charge minérale et plus particulièrement de carbonate de calcium synthétique à quantité faible d'agent dispersant libre présent dans la phase aqueuse.

15

Pour ce faire, on réalise l'essai par introduction, dans l'eau, de 0,73 pour cent en poids sec par rapport à la masse sèche de la charge minérale à disperser, de l'agent dispersant à tester.

20

Après homogénéisation, on prélève un échantillon de l'eau additivée en dispersant pour en mesurer le COT1 puis on introduit la charge minérale à disperser que l'on maintient sous agitation pendant 30 minutes.

25

L'agitation stoppée, un échantillon de la suspension aqueuse est prélevé pour en mesurer le COT2.

30

La détermination du pourcentage de dispersant libre contenu dans la phase aqueuse de la suspension aqueuse de particules minérales est faite de la même manière que précédemment.

#### Essai n° 18 :

Cet essai, qui illustre l'art antérieur, met en œuvre une suspension de carbonate de calcium précipité (PCC) commercialisé par la société Solvay sous le nom de Socal™ P3 de concentration en matière sèche égale à 70 % et 0,73 % en poids sec, par rapport au poids sec de PCC, d'un polyacrylate de sodium totalement neutralisé de poids moléculaire moyen en poids  $M_w$  égal à 5 500, déterminé par GPC aqueuse dont les standards, utilisés comme étalons, appartiennent à une série de polyacrylates de sodium commercialisée par la société Polymer Standards Service sous les noms de PSS-PAA variant de 18K à 2K.

10 La suspension aqueuse de PCC obtenue a un pourcentage d'agent de dispersion libre présent dans la phase aqueuse de la suspension, mesuré selon la méthode décrite précédemment, égal à 67 %.

Essai n° 19 :

15 Cet essai, qui illustre l'invention met en œuvre une suspension de PCC commercialisé par la société Solvay sous le nom de Socal™ P3 de concentration en matière sèche égale à 70 % et 0,7 % en poids sec, par rapport au poids sec de PCC, d'un polyacrylate mixte de sodium et de calcium (25 % carboxylique libre – 40 % sodium – 35 % calcium en mole) de poids moléculaire moyen en poids  $M_w$  égal à 5 500, déterminé par GPC aqueuse dont les standards, utilisés comme étalons, appartiennent à une série de polyacrylates de sodium commercialisée par la société Polymer Standards Service sous les noms de PSS-PAA variant de 18K à 2K.

25 La suspension aqueuse de PCC obtenue a un pourcentage d'agent de dispersion libre présent dans la phase aqueuse de la suspension, mesuré selon la méthode décrite précédemment, égal à 51 %.

30 La lecture de ces différents résultats permet de constater que, pour obtenir un pourcentage de dispersant libre présent dans la phase aqueuse de la suspension obtenue par dispersion, mesuré selon la méthode décrite précédemment, inférieur à 60 %, préférentiellement inférieur à 55 %, la sélection du pourcentage molaire des sites acides actifs du polymère non neutralisés doit être comprise entre 10 % et 60 % et celui de la neutralisation par au moins un agent de neutralisation au moins

bifonctionnel doit être comprise entre 10 % et 80 % pour obtenir les propriétés précitées, le complément à 100 % des sites acides actifs du polymère étant neutralisé par des agents de neutralisation monofonctionnels.

5

10

15

20

25

## REVENDEICATIONS

- 1- Utilisation d'homopolymères et/ou copolymères de l'acide acrylique et/ou méthacrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques, vinyliques ou allyliques comme agent de dispersion et/ou d'aide au broyage de matières minérales en suspension aqueuse caractérisée en ce que lesdits homopolymères et/ou copolymères de l'acide acrylique et/ou méthacrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques, vinyliques ou allyliques sont neutralisés de telle sorte que le pourcentage molaire des sites acides actifs du polymère non neutralisés est compris entre 10 % et 60 % et celui des sites acides actifs neutralisés par au moins un agent de neutralisation au moins bifonctionnel est compris entre 10 % et 80 %, le complément à 100 % des sites acides actifs du polymère étant neutralisé par des agents de neutralisation monofonctionnels.
- 2- Utilisation d'homopolymères et/ou copolymères de l'acide acrylique et/ou méthacrylique selon la revendication 1 caractérisée en ce que lesdits homopolymères et/ou copolymères de l'acide acrylique et/ou méthacrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques, vinyliques ou allyliques sont neutralisés de telle sorte que le pourcentage molaire des sites acides actifs du polymère non neutralisés est compris entre 15 % et 30 % et celui des sites acides actifs neutralisés par au moins un agent de neutralisation au moins bifonctionnel est compris entre 15 % et 60 %, le complément à 100 % des sites acides actifs du polymère étant neutralisé par des agents de neutralisation monofonctionnels.
- 3- Utilisation d'homopolymères et/ou copolymères de l'acide acrylique et/ou méthacrylique selon l'une des revendications 1 à 2 caractérisée en ce que les agents de neutralisation au moins bifonctionnels sont choisis parmi les hydroxydes et/ou oxydes des cations alcalino-terreux ou métalliques, tels que les hydroxydes et/ou oxydes de magnésium, calcium, baryum, zinc, aluminium, ou bien parmi les amines bifonctionnelles, ou leurs mélanges et sont préférentiellement choisis parmi les hydroxydes et/ou oxydes de calcium ou magnésium, et leurs mélanges.

- 4- Utilisation d'homopolymères et/ou copolymères de l'acide acrylique et/ou méthacrylique selon l'une des revendications 1 à 2 caractérisée en ce que les agents de neutralisation monofonctionnels sont choisis parmi les hydroxydes des cations alcalins, en particulier le sodium et le potassium, ou encore le lithium,
- 5 l'ammoniaque, ou bien les amines primaires ou secondaires aliphatiques et/ou cycliques telles que les éthanolamines, la mono et diéthylamine ou encore la cyclohexylamine et sont très particulièrement choisis parmi les composés contenant l'ion sodium.
- 10 5- Utilisation d'homopolymères et/ou copolymères de l'acide acrylique et/ou méthacrylique selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisée en ce que lesdits homopolymères et/ou copolymères de l'acide acrylique et/ou méthacrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques, vinyliques ou allyliques ont un poids moléculaire moyen en poids  $M_w$  compris entre 1 000 et 50 000, préférentiellement
- 15 entre 3 500 et 25 000, déterminé par chromatographie par perméation de gel (GPC) aqueuse dont les standards, utilisés comme étalons, appartiennent à une série de polyacrylates de sodium commercialisée par la société Polymer Standards Service sous les noms de PSS-PAA variant de 18K à 2K.
- 20 6- Utilisation d'homopolymères et/ou copolymères de l'acide acrylique et/ou méthacrylique selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisée en ce que ledit agent est un homopolymère de l'acide acrylique ou méthacrylique.
- 25 7- Utilisation d'homopolymères et/ou copolymères de l'acide acrylique et/ou méthacrylique selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisée en ce que ledit agent est un copolymère hydrosoluble de l'acide acrylique ou méthacrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques, vinyliques ou allyliques choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide crotonique, l'acide fumarique, l'anhydride maléique et/ou l'acide 2-acrylamido-2-méthyl-1-
- 30 propane sulfonique sous forme acide ou partiellement neutralisée, l'acide 2-méthacrylamido-2-méthyl-1-propane sulfonique sous forme acide ou partiellement neutralisée, l'acide 3-méthacrylamido-2-hydroxy-1-propane sulfonique sous forme acide ou partiellement neutralisée, l'acide allylsulfonique, l'acide

- méthallylsulfonique, l'acide allyloxybenzène sulfonique, l'acide méthallyloxybenzène sulfonique, l'acide 2-hydroxy-3-(2-propényloxy)propane sulfonique, l'acide 2-méthyl-2-propène-1-sulfonique, l'acide éthylène sulfonique, l'acide propène sulfonique, l'acide 2-méthyl sulfonique, l'acide styrène sulfonique et/ou ses sels, l'acide vinyl sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acrylate ou méthacrylate de sulfopropyle, le sulfométhylacrylamide, le sulfométhylméthacrylamide ou encore parmi l'acrylamide, le méthylacrylamide, les esters des acides acryliques ou méthacryliques tels que notamment l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, le méthacrylate de méthyle, le phosphate d'acrylate ou méthacrylate d'éthylène ou propylène glycol ou bien encore parmi la vinylpyrrolidone, le vinylcaprolactame, l'isobutylène, le diisobutylène, l'acétate de vinyle, le styrène, l'alphaméthylstyrène, le vinylméthyléther, les allyliques tels que l'allylamine et ses dérivés.
- 5
- 10
- 15 8- Utilisation d'homopolymères et/ou copolymères de l'acide acrylique et/ou méthacrylique selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisée en ce que ledit agent issu de la réaction de polymérisation peut, éventuellement avant ou après la réaction de neutralisation, être traité et séparé en plusieurs phases, selon des procédés statiques ou dynamiques connus de l'homme de l'art, par un ou plusieurs
- 20 solvants polaires appartenant au groupe constitué par l'eau, le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, les butanols, l'acétone, le tétrahydrofurane ou leurs mélanges.
- 25 9- Utilisation d'homopolymères et/ou copolymères de l'acide acrylique et/ou méthacrylique selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisée en ce que ledit agent est sous forme de poudre.
- 30 10- Utilisation d'homopolymères et/ou copolymères de l'acide acrylique et/ou méthacrylique selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisée en ce que ledit agent est introduit à raison de 0,05 % à 5 % en poids sec, et préférentiellement de 0,2 % à 1,0 % en poids sec par rapport au poids sec de matière minérale.
- 11- Suspension aqueuse de particules minérales obtenue par broyage caractérisée en ce

5 qu'elle contient ledit agent d'aide au broyage mis en œuvre selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 et en ce que sa phase aqueuse contient moins de 10 % de la quantité d'agent d'aide au broyage initialement introduite dans la suspension avant l'opération de broyage, déterminée par la méthode de mesure du carbone organique totale dite méthode TOC.

10 12- Suspension aqueuse de particules minérales selon la revendication 11 caractérisée en ce qu'elle contient de 0,05 % à 5 % en poids sec, par rapport au poids sec de matière minérale, de l'agent d'aide au broyage mis en œuvre selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, préférentiellement de 0,2 % à 1,0 % en poids sec, par rapport au poids sec de matière minérale, et en ce que sa phase aqueuse contient moins de 10 % de la quantité d'agent d'aide au broyage initialement introduite dans la suspension avant l'opération de broyage, déterminée par la méthode de mesure du carbone organique totale dite méthode TOC.

15

20 13- Suspension aqueuse de particules minérales obtenue par dispersion caractérisée en ce qu'elle contient ledit agent de dispersion mis en œuvre selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 et en ce que sa phase aqueuse contient moins de 60 %, préférentiellement moins de 55 %, de la quantité d'agent de dispersion introduite dans la suspension, déterminée par la méthode de mesure du carbone organique totale dite méthode TOC.

25 14- Suspension aqueuse de particules minérales selon la revendication 13 caractérisée en ce qu'elle contient de 0,05 % à 5 % en poids sec, par rapport au poids sec de matière minérale, de l'agent de dispersion mis en œuvre selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, préférentiellement de 0,2 % à 1,0 % en poids sec, par rapport au poids sec de matière minérale, et en ce que sa phase aqueuse contient moins de 60 %, préférentiellement moins de 55 % de la quantité d'agent de dispersion introduite dans la suspension, déterminée par la méthode de mesure du carbone organique totale dite méthode TOC.

30

15- Suspension aqueuse de particules minérales selon l'une quelconque des revendications 11 à 14 caractérisée en ce que les particules minérales sont choisies

parmi le carbonate de calcium naturel tel que la calcite, la craie ou encore le marbre, le carbonate de calcium synthétique encore appelé carbonate de calcium précipité, les dolomies, l'hydroxyde de magnésium, le gypse, ou encore l'hydroxyde d'aluminium ou leurs mélanges.

5

16- Utilisation de la suspension aqueuse selon l'une quelconque des revendications 11 à 15 dans les domaines du couchage du papier et de la charge de masse lors de la fabrication de la feuille de papier.

10 17- Papier fabriqué et/ou couché par la mise en œuvre de la suspension aqueuse selon l'une quelconque des revendications 11 à 15.

18- Papier couché selon la revendication 17 caractérisé en ce qu'il a une imprimabilité accrue.

15

19- Utilisation de la suspension aqueuse selon l'une quelconque des revendications 11 à 15 dans les domaines de la peinture et des matières plastiques.

20



(12) REVUE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
27 juin 2002 (27.06.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 02/049765 A3

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
B02C 23/06, C09C 3/10, 3/04, C09D  
17/00, D21H 19/58, B01F 17/00, 17/52

(84) États désignés (régional) : brevet européen (AT, BE, CH,  
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,  
SE, TR).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR01/04027

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

(22) Date de dépôt international :  
18 décembre 2001 (18.12.2001)

— relative à l'identité de l'inventeur (règle 4.17.i) pour les  
désignations suivantes BR, CA, CN, CO, HU, ID, KR, MX,  
NO, PL, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,  
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR)

(25) Langue de dépôt : français

— relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un  
brevet (règle 4.17.ii) pour les désignations suivantes BR,  
CA, CN, CO, HU, ID, KR, MX, NO, PL, brevet européen  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE, TR)

(26) Langue de publication : français

— relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de  
la demande antérieure (règle 4.17.iii) pour les désigna-  
tions suivantes BR, CA, CN, CO, HU, ID, KR, MX, NO,  
PL, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR,  
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR)

(30) Données relatives à la priorité :  
00/16683 20 décembre 2000 (20.12.2000) FR

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv) pour US  
seulement

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : COA-  
TEX S.A.S. [FR/FR]; 35, rue Ampère, Z.I. Lyon Nord,  
F-69730 Genay (FR).

Publiée :

(72) Inventeurs; et  
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : MON-  
GOIN, Jacques [FR/FR]; Enchuel, F-69550 Quincieux  
(FR). JACQUEMET, Christian [FR/FR]; 24, allée Hen-  
riette, F-69005 Lyon (FR). SUAU, Jean-Marc [FR/FR];  
Le Perrault, F-69480 Lucenay (FR).

— avec rapport de recherche internationale  
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont  
reçues

(74) Mandataire : HESSANT, Eric; Coatex S.A.S., 35, rue  
Ampère, Z.I. Lyon Nord, F-69730 Genay (FR).

(88) Date de publication du rapport de recherche  
internationale: 29 août 2002

(81) États désignés (national) : BR, CA, CN, CO, HU, ID, KR,  
MX, NO, PL, US.

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: GRINDING AND/OR DISPERSING AID OF MINERAL MATERIALS IN AQUEOUS SUSPENSION, SUSPEN-  
SIONS AND USES THEREOF

(54) Titre : AGENT D'AIDE AU BROyage ET/OU DE DISPERSION DE MATERIAUX EN SUSPENSION AQUEUSE. SUS-  
PENSIONS ET LEURS UTILISATIONS

(57) Abstract: The invention concerns the use of water-soluble homopolymers and/or copolymers of acrylic and/or methacrylic acid  
with one or several acrylic, vinyl or allyl monomers as dispersing and/or grinding agent of mineral particles in aqueous suspension.  
The invention also concerns said aqueous suspensions and their uses in paper making, paints and plastic material production.

(57) Abrégé : L'invention concerne l'utilisation d'homopolymères et/ou copolymères hydrosolubles de l'acide acrylique et/ou mé-  
thacrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques, vinyliques ou allyliques comme agent de dispersion et/ou d'aide au broyage  
de particules minérales en suspension aqueuse. L'invention concerne également lesdites suspensions aqueuses ainsi que leurs utili-  
sations dans les domaines du papier, de la peinture et des matières plastiques.

WO 02/049765 A3

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/04027

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B02C23/06 C09C3/10 C09C3/04 C09D17/00 D21H19/58  
 B01F17/00 B01F17/52

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B02C C09C C09D D21H B01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 100 948 A (COATEX SA) 22 February 1984 (1984-02-22) cited in the application page 13, line 16 - page 14, line 22 page 31, line 16 - line 22 ---	1, 3, 4, 6-10
P, X	WO 01 48093 A (JACQUEMET CHRISTIAN ; COATEX SA (FR); MONGOIN JACQUES (FR); SUAU JE) 5 July 2001 (2001-07-05) page 23 ---	1-4, 6
A	EP 0 113 048 A (BASF AG) 11 July 1984 (1984-07-11) the whole document ---	1
A	WO 99 23185 A (SANYO CHEMICAL IND LTD) 14 May 1999 (1999-05-14) abstract ---	1
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&amp;\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 June 2002

Date of mailing of the international search report

17/06/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

De La Morinerie, B

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/04027

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 278 880 A (COATEX SA) 17 August 1988 (1988-08-17) cited in the application -----	
A	EP 0 542 643 A (COATEX SA) 19 May 1993 (1993-05-19) cited in the application -----	
A	EP 0 542 644 A (COATEX SA) 19 May 1993 (1993-05-19) cited in the application -----	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/04027

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0100948	A	22-02-1984	FR 2531444 A1	10-02-1984
			AT 26294 T	15-04-1987
			AU 570006 B2	03-03-1988
			AU 1742783 A	09-02-1984
			CA 1210199 A1	19-08-1986
			DE 3370647 D1	07-05-1987
			EP 0100948 A1	22-02-1984
			JP 59047265 A	16-03-1984
			NO 832767 A ,B,	07-02-1984
			US 4840985 A	20-06-1989
			ZA 8305572 A	28-03-1984
WO 0148093	A	05-07-2001	FR 2802830 A1	29-06-2001
			AU 2688401 A	09-07-2001
			WO 0148093 A1	05-07-2001
EP 0113048	A	11-07-1984	DE 3244989 A1	07-06-1984
			DE 3320864 A1	13-12-1984
			AT 20353 T	15-06-1986
			CA 1241497 A1	30-08-1988
			DE 3364096 D1	17-07-1986
			EP 0113048 A1	11-07-1984
			JP 59113009 A	29-06-1984
WO 9923185	A	14-05-1999	WO 9923185 A1	14-05-1999
			JP 2984926 B2	29-11-1999
			JP 11217534 A	10-08-1999
EP 0278880	A	17-08-1988	FR 2610637 A1	12-08-1988
			AT 67515 T	15-10-1991
			AU 603863 B2	29-11-1990
			AU 1162688 A	18-08-1988
			CA 1335469 A1	02-05-1995
			DE 3864845 D1	24-10-1991
			EP 0278880 A1	17-08-1988
			ES 2026271 T3	16-04-1992
			FI 880615 A ,B,	12-08-1988
			JP 63196666 A	15-08-1988
			NO 175983 B	03-10-1994
			US 4842651 A	27-06-1989
EP 0542643	A	19-05-1993	FR 2683536 A1	14-05-1993
			FR 2683539 A1	14-05-1993
			DE 69224150 D1	26-02-1998
			DE 69224150 T2	15-10-1998
			EP 0542643 A1	19-05-1993
			ES 2113933 T3	16-05-1998
			FI 925113 A	13-05-1993
			HK 1006061 A1	05-02-1999
			US 5569702 A	29-10-1996
			US 5736601 A	07-04-1998
EP 0542644	A	19-05-1993	US 5432238 A	11-07-1995
			FR 2683537 A1	14-05-1993
			FR 2683538 A1	14-05-1993
			AT 129002 T	15-10-1995
			AU 656634 B2	09-02-1995
			AU 2829392 A	13-05-1993

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/04027

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0542644	A	BR 9204373 A	18-05-1993
		CA 2080961 A1	13-05-1993
		DE 69205394 D1	16-11-1995
		DE 69205394 T2	05-06-1996
		DK 542644 T3	05-02-1996
		EP 0542644 A1	19-05-1993
		ES 2078713 T3	16-12-1995
		FI 925114 A	13-05-1993
		HK 1006029 A1	05-02-1999
		MX 9206281 A1	01-08-1993
		NO 924256 A	14-05-1993
		NZ 244982 A	27-06-1995
		US 5534586 A	09-07-1996
		US 5432239 A	11-07-1995

Demande Internationale No

PCT/FR 01/04027

### A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

A. CLASSEMENT PAR OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7	B02C23/06	C09C3/10	C09C3/04	C09D17/00	D21H19/58
	B01F17/00	B01F17/52			

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B02C C09C C09D D21H B01F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

### C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 100 948 A (COATEX SA) 22 février 1984 (1984-02-22) cité dans la demande page 13, ligne 16 -page 14, ligne 22 page 31, ligne 16 - ligne 22 ---	1,3,4, 6-10
P,X	WO 01 48093 A (JACQUEMET CHRISTIAN ;COATEX SA (FR); MONGOIN JACQUES (FR); SUAU JE) 5 juillet 2001 (2001-07-05) page 23 ---	1-4,6
A	EP 0 113 048 A (BASF AG) 11 juillet 1984 (1984-07-11) le document en entier ---	1
A	WO 99 23185 A (SANYO CHEMICAL IND LTD) 14 mai 1999 (1999-05-14) abrégé ---	1
	---	

-/--

**X** Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\*** document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\*** document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\*** document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\*** document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\*** document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*G\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

10 juin 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

17/06/2002

**Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale**

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

De La Morinerie. B

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 278 880 A (COATEX SA) 17 août 1988 (1988-08-17) cité dans la demande ----	
A	EP 0 542 643 A (COATEX SA) 19 mai 1993 (1993-05-19) cité dans la demande ----	
A	EP 0 542 644 A (COATEX SA) 19 mai 1993 (1993-05-19) cité dans la demande -----	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 01/04027

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0100948	A	22-02-1984	FR 2531444 A1	10-02-1984
			AT 26294 T	15-04-1987
			AU 570006 B2	03-03-1988
			AU 1742783 A	09-02-1984
			CA 1210199 A1	19-08-1986
			DE 3370647 D1	07-05-1987
			EP 0100948 A1	22-02-1984
			JP 59047265 A	16-03-1984
			NO 832767 A ,B,	07-02-1984
			US 4840985 A	20-06-1989
			ZA 8305572 A	28-03-1984
WO 0148093	A	05-07-2001	FR 2802830 A1	29-06-2001
			AU 2688401 A	09-07-2001
			WO 0148093 A1	05-07-2001
EP 0113048	A	11-07-1984	DE 3244989 A1	07-06-1984
			DE 3320864 A1	13-12-1984
			AT 20353 T	15-06-1986
			CA 1241497 A1	30-08-1988
			DE 3364096 D1	17-07-1986
			EP 0113048 A1	11-07-1984
			JP 59113009 A	29-06-1984
WO 9923185	A	14-05-1999	WO 9923185 A1	14-05-1999
			JP 2984926 B2	29-11-1999
			JP 11217534 A	10-08-1999
EP 0278880	A	17-08-1988	FR 2610637 A1	12-08-1988
			AT 67515 T	15-10-1991
			AU 603863 B2	29-11-1990
			AU 1162688 A	18-08-1988
			CA 1335469 A1	02-05-1995
			DE 3864845 D1	24-10-1991
			EP 0278880 A1	17-08-1988
			ES 2026271 T3	16-04-1992
			FI 880615 A ,B,	12-08-1988
			JP 63196666 A	15-08-1988
			NO 175983 B	03-10-1994
			US 4842651 A	27-06-1989
EP 0542643	A	19-05-1993	FR 2683536 A1	14-05-1993
			FR 2683539 A1	14-05-1993
			DE 69224150 D1	26-02-1998
			DE 69224150 T2	15-10-1998
			EP 0542643 A1	19-05-1993
			ES 2113933 T3	16-05-1998
			FI 925113 A	13-05-1993
			HK 1006061 A1	05-02-1999
			US 5569702 A	29-10-1996
			US 5736601 A	07-04-1998
			US 5432238 A	11-07-1995
EP 0542644	A	19-05-1993	FR 2683537 A1	14-05-1993
			FR 2683538 A1	14-05-1993
			AT 129002 T	15-10-1995
			AU 656634 B2	09-02-1995
			AU 2829392 A	13-05-1993



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 01/04027

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0542644 A		BR 9204373 A	18-05-1993
		CA 2080961 A1	13-05-1993
		DE 69205394 D1	16-11-1995
		DE 69205394 T2	05-06-1996
		DK 542644 T3	05-02-1996
		EP 0542644 A1	19-05-1993
		ES 2078713 T3	16-12-1995
		FI 925114 A	13-05-1993
		HK 1006029 A1	05-02-1999
		MX 9206281 A1	01-08-1993
		NO 924256 A	14-05-1993
		NZ 244982 A	27-06-1995
		US 5534586 A	09-07-1996
		US 5432239 A	11-07-1995